

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
6 mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/037921 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 33/12, 25/14(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003031(22) Date de dépôt international :
15 octobre 2003 (15.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/13054 21 octobre 2002 (21.10.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HIDALGO,
Manuel [MX/FR]; 100, rue des Charmettes, F-69006 Lyon
(FR). ABELE, Silvija [LV/LV]; Kr. Valdemara 106/108-
156, LV-1013 Riga (LV). COURT, François [FR/FR]; 1,
Rue des Couronnes, F-75020 Paris (FR). LEIBLER, Lud-
wik [FR/FR]; 29, avenue de Lamballe, F-75016 Paris (FR).
BENSARSA, Djamel [FR/FR]; 88, rue du Commandant
Charcot, F-69005 Lyon (FR).(74) Mandataire : SARRAF, Tarek; Arkema, Dépt. Propriété
Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091
Paris La Défense Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DUCTILE AND TRANSPARENT THERMOPLASTIC COMPOSITIONS COMPRISING AN AMORPHOUS MA-
TRIX AND A BLOCK COPOLYMER(54) Titre : COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES DUCTILES ET TRANSPARENTES COMPRENANT UNE MATRICE
AMORPHE ET UN COPOLYMER A BLOCS(57) Abstract: The invention concerns transparent materials having good impact resistance, a high modulus and good heat resis-
tance. The inventive materials comprise an amorphous matrix, preferably based on styrene/methyl methacrylate statistic copolymer
whether impact-reinforced or not with a standard additive, and a block copolymer having at least an elastomer block and at least a
block partly or entirely compatible with the amorphous matrix.(57) Abrégé : Cette invention se rapporte aux matériaux transparents ayant une bonne résistance aux chocs, un haut module et une
bonne tenue thermique. Les matériaux de l'invention comprennent une matrice amorphe, préférentiellement à base de copolymère
statistique styrène/méthacrylate de méthyle renforcée ou non aux chocs par un additif classique, et d'un copolymère à blocs ayant
au moins un bloc élastomère et au moins un bloc partiellement ou entièrement compatible avec la matrice amorphe.

WO 2004/037921 A1



(48) Date de publication de la présente version corrigée:

23 juin 2005

(15) Renseignements relatifs à la correction:

voir la Gazette du PCT n° 25/2005 du 23 juin 2005, Section II

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES DUCTILES ET TRANSPARENTES COMPRENANT UNE MATRICE AMORPHE ET UN COPOLYMERE A BLOCS

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux polymères transparents, particulièrement au domaine des matériaux transparents présentant à la fois une bonne transparence, une résistance aux chocs, un module élevé et une bonne tenue thermique.

Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés dans les domaines d'applications des matériaux polymères exigeant la transparence et/ou les bonnes propriétés mécaniques. En particulier les matériaux de l'invention peuvent être utilisés dans le bâtiment, l'électroménager, la téléphonie, la bureautique ainsi que dans l'industrie de l'automobile.

De manière générale, les matériaux polymères thermoplastiques amorphes sont transparents et présentent un module mécanique élevé, mais leur résistance aux chocs est faible. Il s'agit, le plus souvent d'homopolymères ou des copolymères (tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène, le poly[styrène-co-acrylonitrile]) dont la température de transition vitreuse (T_g) est proche de 100°C et dont le comportement mécanique en traction est celui des matériaux fragiles. Pour cette raison, et pour certaines applications, il est parfois nécessaire de les formuler avec des additifs pouvant apporter une meilleure résistance aux chocs. Cependant, lorsque les matériaux polymères thermoplastiques amorphes sont formulés ou sont mélangés avec d'autres produits, notamment avec des additifs choc classiques, ils perdent certaines propriétés, en particulier en termes de transparence et de module mécanique, mais également en termes de tenue thermique.

En effet, bien que la possibilité d'avoir un matériau polymère thermoplastique amorphe à la fois résistant aux chocs et transparent existe, il est toujours difficile voire impossible, d'obtenir, en même temps, la transparence, la résistance aux chocs, un haut module et une bonne tenue thermique.

Le problème que cherche à résoudre l'invention est la mise au point d'une composition polymère transparente ayant à la fois l'ensemble des propriétés citées précédemment.

Nombreux sont les documents qui décrivent le renforcement aux chocs des polymères thermoplastiques amorphes, cependant aucun parmi eux n'a réussi à résoudre ou à proposer un début de solution au problème évoqué précédemment de combiner une bonne résistance aux chocs avec un haut module mécanique. Il est encore plus remarquable de pouvoir combiner ce compromis choc-module avec une tenue thermique améliorée.

La demanderesse a trouvé que la solution à ce problème est une composition polymère comprenant une matrice à base d'un polymère thermoplastique amorphe, renforcé ou non aux chocs, et un copolymère à blocs judicieusement choisi.

Selon l'invention le copolymère à blocs doit avoir un bloc à caractère élastomère et au moins un bloc partiellement ou entièrement compatible avec la matrice amorphe. En plus, la différence d'indice de réfraction de la matrice n_1 et du copolymère à blocs doit être inférieure ou égale à 0,01. Dans le cas où la matrice est déjà renforcée aux chocs avec un additif choc classique, la différence entre l'indice de réfraction de la matrice et celui de l'additif doit aussi être inférieure ou égale à 0,01. Dans ce dernier cas, donc, la composition selon l'invention comporte trois composants, matrice, additif choc classique, copolymère à blocs, dont les indices de réfraction respectifs ne doivent pas différer entre eux de plus de 0,01.

La transparence est assurée par l'ajustement des indices de réfraction. Le bloc élastomère du copolymère à blocs apporte de la résistance aux chocs en rendant ductile la matrice fragile. Le choix judicieux des autres blocs du copolymère à blocs permet de garder la transparence, un haut module et une conservation ou amélioration de la tenue thermique.

Le premier objet de l'invention est une composition polymère transparente ayant une bonne résistance aux chocs, un haut module et une bonne résistance thermique constituée

- de 50 à 90 % en poids d'une matrice thermoplastique (I) d'indice de réfraction n_1
- de 0 à 40 % en poids d'un additif choc (II) d'indice de réfraction n_2 ,
- de 10 à 50 % en poids d'un copolymère à blocs (III) d'indice de réfraction n_3 .

La différence entre les indices de réfraction pris deux par deux est inférieure ou égale à 0,01.

Le copolymère (III) doit avoir un bloc élastomère (B) et au moins un bloc partiellement ou entièrement compatible, dans le sens thermodynamique, avec la matrice amorphe.

Le composant (I) peut être un homopolymère ou un copolymère choisi parmi les polymères obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, les (méth)acrylates d'alkyle à chaîne courte tel que le méthacrylate de méthyle.

Le mélange de monomères est choisi de manière à avoir un composé (I) amorphe, rigide et transparent ainsi que l'indice de réfraction souhaité. La polymérisation est conduite selon les techniques habituelles de polymérisation en masse, en solution ou en milieu dispersé telles qu'en suspension, émulsion, polymérisation précipitante, etc.

Selon un mode préféré de l'invention le composé I est un copolymère statistique de styrène et de méthacrylate de méthyle contenant de 0 à 55% en poids de styrène. Ce composé (I) est désigné ci-après par SM.

Concernant l'additif (II) : Il s'agit d'un additif dit «*core-shell*» couramment utilisé pour la modification choc de matrices telles que le PVC, les résines époxy, le poly(styrène-co-acrylonitrile) ou SAN, etc. Les additifs dits «*core-shell*» (ou cœur-écorce) sont des polymères structurés obtenus, en général, par polymérisation en émulsion en deux étapes, la première servant à la fabrication du «*core*», lequel est utilisé comme semence d'une deuxième étape destinée à la fabrication du «*shell*». Le «*core*» est, le plus souvent, un polymère (ou copolymère) à Tg inférieure à la température ambiante, et donc, à l'état caoutchoutique. Typiquement, le «*core*» peut être constitué d'un copolymère statistique de butadiène et de styrène réticulé ou non. Des «*cores*» à base de polybutadiène seul ou des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, ou purement acryliques à base de copolymères d'acrylate de butyle et de styrène, constituent d'autres exemples. Le «*shell*» est censé enrober le «*core*» et lui apporter une facilité de dispersion dans la matrice. Des «*shells*» typiques sont ceux à base de poly(méthacrylate de méthyle), des

copolymères de méthacrylate de méthyle et de styrène, des copolymères purement acryliques, des copolymères de styrène et d'acrylonitrile, etc. L'un de ces additifs choc classiques est le MBS, qui constitue un additif choc préféré de l'invention; il s'agit d'un additif «*core-shell*» copolymère statistique de butadiène - styrène comme «*core*» et un «*shell*» de PMMA ou d'un copolymère statistique de méthacrylate de méthyle - styrène. Le MBS utilisé dans les exemples ci-dessous, est un grade pour PVC à indice de réfraction du «*core*» proche de 1,54 à température ambiante.

Le composant (III) est un copolymère à blocs répondant à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle B est un bloc à caractère élastomère, Y et Y' peuvent être de composition chimique identique ou non, et au moins l'un des deux est au moins partiellement compatible avec le composé (I). Les blocs Y et Y' sont thermodynamiquement incompatibles avec le bloc B.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la température de transition vitreuse, Tg, est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles.

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Y et Y' peuvent être obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène et les méthacrylates à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle. Cependant si Y est un bloc composé majoritairement de styrène, alors Y' est différent d'un bloc composé majoritairement de styrène.

Préférentiellement Y' désigné ci-après par M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant ce bloc peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions carboxyles. Le monomère réactif peut être un monomère hydrolysable conduisant à des acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc Y' on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertibutyle.

Avantageusement M est constitué de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) syndiotactique à au moins 60%.

Lorsque Y est de composition chimique différente de Y', comme dans le cas des exemples ci-dessous, Y est désigné par S. Ce bloc peut être obtenu par la polymérisation de composés vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, l' α -méthyl styrène, le vinyltoluène. La Tg de Y (ou S) est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

Le copolymère à bloc, Y-B-Y', selon l'invention est désigné ci-après par SBM.

Selon l'invention le SBM a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc SBM avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 5 et 85%.

Selon l'invention le SBM peut contenir au moins un dibloc S-B dans lequel les blocs S et B ont les mêmes propriétés que les blocs S et B du tribloc S-B-M. Ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. De même les blocs B du dibloc S-B sont constitués de monomères choisis dans la même famille que la famille des monomères disponibles pour les blocs B du tribloc S-B-M.

Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%

Le mélange de dibloc S-B et de tribloc S-B-M est désigné ci-après SBM. Ce mélange comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

Un avantage de ces compositions à blocs, SBM, est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. Autrement dit, le composant (III), selon la présente invention peut très bien être un mélange de diblocs S-B et de triblocs S-B-M.

Comme décrit plus haut, la transparence est obtenue, en général, par application de l'équation d'égalité d'indices de réfraction des composants. Ainsi, selon l'une des modalités de l'invention, celle impliquant une matrice SM non additivé d'un additif choc plus un copolymère à blocs SBM, et considérant, en exemple non exclusif de l'invention, un copolymère statistique amorphe de styrène et méthacrylate de méthyle comme matrice SM et un copolymère à blocs de polystyrène, polybutadiène et polyméthacrylate de méthyle comme copolymère SBM, la condition d'égalité d'indices de réfraction donne :

$n_{SM} = n_{SBM}$, où l'on utilise les lois suivantes pour le calcul des indices de réfraction de chaque polymère :

$$n_{SM} = \nu_S \cdot n_{PS} + \nu_M \cdot n_{PMMA}$$

$$n_{SBM} = \nu_{PS} \cdot n_{PS} + \nu_{PBd} \cdot n_{PBd} + \nu_{PMMA} \cdot n_{PMMA}$$

ν_S et ν_M sont les fractions volumiques des unités styrène et méthacrylate de méthyle dans le copolymère SM,

ν_{PS} , ν_{PBd} et ν_{PMMA} sont les fractions volumiques des blocs polystyrène (PS), polybutadiène (PBd) et polyméthacrylate de méthyle (PMMA) du tribloc SBM,

et n_{PS} , n_{PBd} et n_{PMMA} sont les indices de réfraction du polystyrène, du polybutadiène et du poly(méthacrylate de méthyle).

Lorsqu'en plus de la matrice SM et du copolymère à blocs SBM, un additif choc classique est utilisé dans la composition, il doit être choisi de manière à ce que son indice de réfraction soit égal à ceux de la matrice et du
5 copolymère à blocs, dans la limite de tolérance de 0,01 de différence.

Les compositions de l'invention peuvent être obtenues de différentes manières. A titre indicatif on peut citer la voie de synthèse directe et la voie de mélange ou « compounding » :

10 1) «Voie synthèse» : Consiste à synthétiser le copolymère statistique (SM) en présence du tribloc. Le produit ainsi obtenu est, ensuite, mis en œuvre le cas échéant après mélange avec le troisième composant (additif choc « core-shell »), ou tout seul, lorsqu'il n'y a pas lieu de modifier la matrice avec un additif choc « core-shell ». La mise en œuvre par
15 extrusion est la méthode préférée, même si d'autres techniques comme le calandrage, peuvent être employées. La mise en œuvre par extrusion peut être effectuée en une ou plusieurs étapes et la composition est obtenue sous forme de granulés.

20 2) «Voie compounding» : Consiste à mélanger les deux ou trois composants de l'invention (SM + SBM + le cas échéant l'additif choc « core-shell ») synthétisés séparément au préalable, dans un appareil de mise en œuvre de polymères, typiquement une extrudeuse donnant des granulés. La « voie compounding » peut comporter une ou plusieurs étapes de mise en œuvre (extrusion) ; lorsqu'il s'agit de mélanger les trois
25 composants, il peut être nécessaire ou souhaitable de réaliser deux ou plusieurs étapes de mise en œuvre impliquant au moins deux des composants pour la première et les trois composants pour la dernière. Ainsi, par exemple, lorsque deux des composants se présentent sous une forme physique différente du troisième (e.g., poudre, poudre, granulés) il peut être
30 avantageux de pré-mélanger en extrusion deux des trois composants de manière à avoir un mélange sous la même forme physique que le troisième composant (e.g., granulés). Ce premier mélange de deux composants

(granulés) peut ensuite, plus facilement, être extrudé avec le troisième composant (granulés), le résultat final étant, comme pour la « voie synthèse », des granulés de la composition de l'invention.

Après la mise en forme par extrusion, calandrage + broyage ou toute
5 autre technique destinée à constituer la composition de l'invention, les granulés obtenus par l'une des deux voies possibles peuvent ensuite être transformés encore par les méthodes connues de mise en forme des polymères (extrusion, injection, calandrage, etc.), de manière à obtenir la forme finale d'objet fabriqué en la matière faisant l'objet de l'invention. Comme dit précédemment, cette
10 forme finale est dictée par les applications dans le bâtiment, l'électroménager, la téléphonie, la bureautique, l'industrie de l'automobile ou autres.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

. Produits à tester : composition et mise en œuvre

La composition des 5 produits retenus (quatre mélanges ternaires
15 SM + SBM + additif « core-shell », et un témoin) pour l'évaluation est donnée dans le Tableau I. Le témoin choisi a été extrudé dans les mêmes conditions que les mélanges ternaires. Le témoin est un mélange de 60% en poids d'un copolymère SM de composition 45/55 (pourcentages en poids respectifs d'unités styrène et méthacrylate de méthyle dans le copolymère) avec 40% en
20 poids d'un additif «core-shell» (MBS), mais sans copolymère à blocs. Ce mélange a été fabriqué par la demanderesse sous la référence OROGLAS TP327.

Les composants utilisés pour l'obtention du témoin OROGLAS TP327 et des mélanges ternaires, ainsi que leurs origines sont décrits ci-
25 dessous :

• Matrice SM : Copolymère statistique obtenu par polymérisation en suspension composé de 45% en poids de Styrène et de 55% en poids de Méthacrylate de méthyle.

30 • Additif choc MBS : Additif choc classique dit «core-shell» pour PVC fabriqué et commercialisé par Rohm & Haas sous la référence Paraloid BTA 740.

• Tribloc SBM : Deux triblocs ont été utilisés, à savoir : le SBM 654, et le SBM 9.88. Les deux ont des masses moléculaires du bloc polystyrène, comprises entre 20000 et 30000 g/mole et des compositions globales respectives (déterminées par RMN ^1H) de 35/31/34 et 31/38/31 en pourcentages en poids de polystyrène/polybutadiène/polyméthacrylate de méthyle, syndiotactique à 60%.

• Antioxydant : 0,1% en poids (par rapport au mélange) d'Irganox 1076 (CIBA) a été rajouté à tous les produits.

Tableau I. Compositions des produits à tester

Référence	1	2	3	4	5
Composants ?	Témoin 'OROGLAS TP327'				
SM (poudre)	60% wt	60%wt	60%wt	60%wt	50%wt
MBS (poudre)	40% wt	25%wt	25%wt	20%wt	35%wt
SBM 654 (poudre/ granulés)		15%wt			
SBM 9.88 (granulés)			15%wt	20%wt	15%wt
Irganox 1076	0,1%wt	0,1%wt	0,1%wt	0,1%wt	0,1%wt

Les produits du Tableau I ont été mis en œuvre dans une extrudeuse Werner 30 avec un profil de vis tournant à 300 tours/min. En sortie d'extrudeuse a été installée une tête à deux trous de diamètre 2 (mm). Les températures de consigne dans les différentes zones sont résumées dans le Tableau II. Après extrusion, les joncs trempaient dans un bac de refroidissement à l'eau et allaient ensuite dans un granulateur.

Tableau II. Profil thermique pour l'extrusion dans la Werner 30

Tz1 (°C)	Tz2 (°C)	Tz3 (°C)	Tz4 (°C)	Tz5 (°C)	Tz6 (°C)	Tz7 (°C)	T tête (°C)
250	250	240	230	220	210	200	200

Avec ces conditions, le couple d'extrusion (en échelle de % d'une valeur maximale), trois mesures intermédiaires de température, la température en tête d'extrudeuse et la pression à la sortie, ont été enregistrés. Plus le couple et la pression sont bas, plus le produit est fluide. Le Tableau III résume les mesures faites pour chaque extrusion.

Tableau III. Mesures des températures, pression et couple d'extrusion

Référence ?	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tm3 (°C)	Tm (tête) (°C)	P (bar)	Couple (%)
1	280	246	237	212	22	57-59
2	283	245	240	210	21	53-56
3	276	250	246	213	19	56-58
4	276	249	239	210	20	56-59
5	279	250	243	210	25	64-66

10

Les valeurs de pression et de couple sont assez stables et sensibles à la fluidité du produit. Les diminutions de pression et de couple pour les mélanges ternaires 2 et 3 (par rapport au témoin) ont été remarquées dès que le changement de produit s'est effectué dans l'extrudeuse. En tout cas, à quantité de SBM + « core-shell » MBS constante (40%), les mélanges contenant du tribloc sont, au pire, aussi fluides que le témoin OROGLAS TP327.

15

Définition des tests

20

Des éprouvettes et des plaques normalisées ont été obtenues par injection des granulés extrudés. Les tests retenus ont été les suivants :

- Choc Charpy entaillé à température ambiante (23°C) et à froid (-30°C)
- Modules de flexion
- Contrainte conventionnelle en flexion (fin de la zone élastique)
- 5 • % Transmittance 3 mm
- Température Vicat

Résultats

10 Le Tableau IV présente les résultats des tests mécaniques pour chacun des produits du Tableau I.

Le Tableau V montre les mesures des propriétés optiques. Les mesures optiques sont réalisées au spectro-colorimètre (illuminant D65, angle d'observation 2°, valeurs relevées à 560nm) sur des plaques de 100 x 100 x 3 mm.

15 Le Tableau VI montre les mesures du point Vicat (mesure de la tenue thermique des échantillons) pour chacun des produits du Tableau I.

Tableau IV. Propriétés mécaniques et tests de résistance aux chocs

Test/ Propriété	Unités	Référence 1 (témoin)	Référence 2	Référence 3	Référence 4	Référence 5
		n=5	n=5	n=5	n=5	n=5
Module flex.	MPa	1648	1846	1797	1831	1479
Ecart type	MPa	17	12	13	15	4
Contrainte conventionnelle	MPa	46,2	51,9	50,7	51,2	41,0
Ecart type	MPa	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
T = 23 °C		n=10	n=10	n=10	n=10	n=10
Résilience moyenne (test Charpy ent.)	kJ/m ²	7,2	6,2	9,8	8,7	12,1
Ecart type	kJ/m ²	0,2	0,4	1,9	0,6	0,8
Type de casse		C	C	C	C	C
Pourcentage de casse	%	100	100	100	100	100
T = -30°C		n=10	n=10	n=10	n=10	n=10
Résilience moyenne (test Charpy ent.)	kJ/m ²	1,4	2,5	3,0	4,5	7,7
Ecart type	kJ/m ²	0,1	<0,1	0,4	0,1	0,7
Type de casse		C	C	C	C	C
Pourcentage de casse	%	100	100	100	100	100

5 Dans tous les cas, le témoin, OROGLAS TP 327 (fabriqué dans les mêmes conditions de mise en œuvre que les mélanges ternaires) a été testé avec les quatre mélanges ternaires de façon à disposer d'une référence interne, en cas de déplacement des échelles d'évaluation. Ceci a été particulièrement utile pour le test de propriétés optiques, car, d'une manière générale, les valeurs de transmission obtenues, sont un peu faibles (y compris pour le témoin). Ce déplacement d'échelle pour la transmission, affectant tous les

produits, peut trouver son origine dans les conditions retenues pour la mise en œuvre, qui ne sont pas optimisées.

Tableau V. Mesures optiques

5

N° échantillon	% transmission (côté sphère)	Ecart-type
1	85.7	0.3
2	84.5	0.2
3	83.3	0.1
4	80.2	0.3
5	83.5	1

Tableau VI. Tenue thermique

Point Vicat	Témoin 1	2	3	4	5
ISO 306 :94-B 50	OROGLAS TP327	60/25/15 SBM 654	60/25/15 SBM 9.88	60/20/20 SBM 9.88	50/35/15 SBM 9.88
[50°C / H – 50 N]	n=4	n=4	n=4	n=4	n=4
Point Vicat (°C)	79,1	83,0	82,5	83,3	76,7
Ecart type (°C)	0,9	0,9	0,9	0,7	0,6

10 Les Tableaux IV, V et VI permettent de comparer les propriétés
mécaniques et de résistance aux chocs, ainsi que les propriétés de tenue
thermique des mélanges ternaires SM/SBM/additif « core-shell » qui constituent
une modalité de l'invention, par rapport à une matrice amorphe thermoplastique
SM modifié avec un additif choc « core-shell » classique, mais ne comportant
15 pas de copolymère à blocs. En termes de module mécanique et de contrainte
de flexion à la limite de la zone élastique, il est clair, d'après le Tableau IV, que
les mélanges ternaires 2, 3 et 4 sont supérieurs au témoin. Le mélange 5 n'est
pas directement comparable au même témoin car dans sa composition il y a
une quantité plus faible de matrice SM. En termes de résistance aux chocs, ce

même Tableau IV montre également la supériorité des mélanges ternaires 3, 4 et 5, par rapport au témoin à température ambiante, et de tous les mélanges ternaires, par rapport au témoin à -30°C . Le mélange ternaire 5 n'est pas directement comparable au témoin car il contient moins de matrice SM (ce qui explique, en partie, qu'il soit le plus résistant aux chocs) mais les autres mélanges ternaires, et, notamment, les mélanges 3 et 4 combinent, selon l'objet de l'invention, une rigidité (module mécanique) supérieure à celle du témoin, avec une résistance aux chocs également améliorée. Le Tableau V montre que la transparence relative des mélanges ternaires, par rapport au témoin est comparable (très légèrement inférieure) pour tous les mélanges à l'exception du mélange 5 qui, une fois de plus, n'est pas directement comparable au témoin. En fin, le Tableau VI montre que, pour tous les mélanges ternaires, à l'exception du mélange 5, la tenue thermique (point Vicat) des matériaux est améliorée par rapport à celle du témoin. Même le mélange 5 qui comporte une plus faible quantité de matrice SM, ce qui devrait beaucoup diminuer sa tenue thermique, présente une valeur proche de celle du témoin qui contient plus de matrice.

Ces exemples montrent que la composition trouvée par la demanderesse, selon l'une des modalités de l'invention (celle des mélanges à trois composants, matrice polymère thermoplastique amorphe/ copolymère à blocs / additif choc « core-shell » classique), peut combiner les caractéristiques d'un module mécanique (rigidité) égal ou supérieur et d'une résistance aux chocs égale ou supérieure à ceux d'une matrice polymère thermoplastique amorphe modifiée simplement par un additif choc classique. Cette combinaison surprenante est obtenue sans dégradation notable de la transparence des matériaux et avec, en plus, une amélioration significative de leur tenue thermique.

Le Tableau VII compare les propriétés de module mécanique et d'énergie de rupture (liée à la résistance aux chocs) mesurés en traction lente (3 mm/min) sur des compositions comportant, selon une autre modalité de l'invention (celle des systèmes binaires matrice polymère thermoplastique amorphe/copolymère à blocs) une matrice SM et un copolymère SBM, par

rapport à la matrice SM seule et non modifiée choc. Ces systèmes ont été obtenus par la voie synthèse décrite précédemment, ce qui implique que la matrice SM a été synthétisée en polymérisation en suspension, en présence du tribloc SBM. Le Tableau VII montre qu'en absence d'additif choc classique de type « core-shell », le copolymère à blocs peut apporter à la matrice amorphe thermoplastique la combinaison intéressante d'un haut module mécanique et d'une résistance aux chocs améliorée.

10

Tableau VII. Modules et énergies de rupture pour des systèmes non-modifiés avec un additif choc "core-shell"

Produit	SM 45% en poids d'unités styrène	Tribloc utilisé SBM 654 de composition 35/31/34 en % en poids de PS/PBd/PMMA	σ_{seuil} (MPa)	ϵ_{rupt} (MPa)	Module E (GPa)	E_{rupt} (mJ)
SA7	45/55	0	52.3	4	1.75	255
SA12	45/55	10% SBM 654	73.42	15.98	2.02	1303
SA18	45/55	20% SBM 654	71.15	29.25	2.01	2379

REVENDICATIONS

1. Composition polymère transparente ayant une bonne résistance aux chocs, un haut module et une bonne résistance thermique comprenant :

- 5 - de 50 à 90 % en poids d'une matrice thermoplastique (I) d'indice de réfraction n_1
- de 0 à 40 % en poids d'un additif choc (II) d'indice de réfraction n_2 ,
- de 10 à 50 % en poids d'un copolymère à blocs (III) d'indice de réfraction n_3 ,

10 la différence entre les indices de réfraction pris deux par deux étant inférieure ou égale à 0,01.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère à blocs III répond à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle :

- 15 - B est un bloc élastomère, thermodynamiquement incompatible avec les blocs Y et Y',
- Y et Y' ont ou n'ont pas la même composition chimique entre eux,
- au moins l'un des deux blocs Y, Y' est partiellement ou entièrement compatible avec la matrice thermoplastique (I).

20 3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

25 4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation du butadiène.

5. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'isoprène.

30 6. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que Y et Y' sont obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, et, les méthacrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que Y est un bloc constitué majoritairement de styrène et que Y' est un bloc constitué majoritairement de méthacrylate de méthyle.

5 8. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que Y et Y' sont des blocs constitués majoritairement de méthacrylate de méthyle.

9. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que Y' contient au moins 60% de polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.

10 10. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que Y et Y' contiennent chacun au moins 60% de polyméthacrylate de méthyle syndiotactique.

11. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice amorphe I est obtenue par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, les (méth)acrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

15 12. Composition selon la revendication 11 caractérisée en ce que I est obtenu par la polymérisation d'un mélange constitué de 0 à 55 % en poids de styrène et de 45 à 100% en poids de méthacrylate de méthyle.

20 13. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'additif II est un copolymère core-shell constitué d'un cœur élastomère et d'une écorce rigide compatible avec la matrice amorphe I.

14. Objet obtenu par la transformation à l'état fondu de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que la transformation est choisie parmi les techniques de transformation des matériaux thermoplastiques tels que l'injection, l'extrusion ou le calandrage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/03031A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L33/12 C08L25/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 307 818 A (BASF AG) 22 March 1989 (1989-03-22) page 6, line 5 - page 7, column 26	1-6, 11
X	EP 0 356 249 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 28 February 1990 (1990-02-28) claims 3,6,8	1-5, 11
X	EP 1 031 605 A (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 30 August 2000 (2000-08-30) claim 7	1-5
A	EP 0 599 671 A (ATOCHEM ELF SA) 1 June 1994 (1994-06-01) example 3	8
A	US 4 413 092 A (WITSCHARD GILBERT) 1 November 1983 (1983-11-01) claims 1,13,14	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2004

Date of mailing of the international search report

20/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03031

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0307818	A	22-03-1989	DE 3730886 A1	23-03-1989
			EP 0307818 A2	22-03-1989
			JP 1101349 A	19-04-1989
EP 0356249	A	28-02-1990	JP 2302414 A	14-12-1990
			JP 2658392 B2	30-09-1997
			JP 2058514 A	27-02-1990
			JP 2643343 B2	20-08-1997
			DE 68924511 D1	16-11-1995
			DE 68924511 T2	28-03-1996
			EP 0356249 A2	28-02-1990
			US 5306778 A	26-04-1994
			US 5434219 A	18-07-1995
			KR 149490 B1	15-05-1999
EP 1031605	A	30-08-2000	JP 2000239476 A	05-09-2000
			EP 1031605 A1	30-08-2000
			US 6395829 B1	28-05-2002
EP 0599671	A	01-06-1994	FR 2698630 A1	03-06-1994
			AT 131501 T	15-12-1995
			AU 5193893 A	09-06-1994
			CA 2110080 A1	28-05-1994
			CN 1089957 A ,B	27-07-1994
			DE 69301022 D1	25-01-1996
			DE 69301022 T2	05-09-1996
			EP 0599671 A1	01-06-1994
			ES 2080598 T3	01-02-1996
			JP 2520863 B2	31-07-1996
			JP 6206952 A	26-07-1994
			KR 133492 B1	21-04-1998
			MX 9307450 A1	31-08-1994
			US 5476904 A	19-12-1995
US 4413092	A	01-11-1983	US 4192828 A	11-03-1980
			US 4319002 A	09-03-1982
			BE 874526 A1	28-08-1979
			CA 1134974 A1	02-11-1982
			CA 1134976 A2	02-11-1982
			DE 2907840 A1	17-01-1980
			ES 478194 A1	01-12-1979
			FR 2426062 A1	14-12-1979
			FR 2427358 A1	28-12-1979
			GB 2015007 A ,B	05-09-1979
			GB 2090260 A ,B	07-07-1982
			IT 1162506 B	01-04-1987
			JP 54126255 A	01-10-1979
			MX 151439 A	22-11-1984
			NL 7901618 A	30-08-1979
			BR 7901921 A	23-10-1979
			US 4423188 A	27-12-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/03031

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L33/12 C08L25/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 307 818 A (BASF AG) 22 mars 1989 (1989-03-22) page 6, ligne 5 - page 7, colonne 26	1-6, 11
X	EP 0 356 249 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 28 février 1990 (1990-02-28) revendications 3,6,8	1-5, 11
X	EP 1 031 605 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 30 août 2000 (2000-08-30) revendication 7	1-5
A	EP 0 599 671 A (ATOCHEM ELF SA) 1 juin 1994 (1994-06-01) exemple 3	8
A	US 4 413 092 A (WITSCHARD GILBERT) 1 novembre 1983 (1983-11-01) revendications 1,13,14	1-6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document International No

PCT/FR 03/03031

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0307818	A	22-03-1989	DE 3730886 A1 EP 0307818 A2 JP 1101349 A	23-03-1989 22-03-1989 19-04-1989
EP 0356249	A	28-02-1990	JP 2302414 A JP 2658392 B2 JP 2058514 A JP 2643343 B2 DE 68924511 D1 DE 68924511 T2 EP 0356249 A2 US 5306778 A US 5434219 A KR 149490 B1	14-12-1990 30-09-1997 27-02-1990 20-08-1997 16-11-1995 28-03-1996 28-02-1990 26-04-1994 18-07-1995 15-05-1999
EP 1031605	A	30-08-2000	JP 2000239476 A EP 1031605 A1 US 6395829 B1	05-09-2000 30-08-2000 28-05-2002
EP 0599671	A	01-06-1994	FR 2698630 A1 AT 131501 T AU 5193893 A CA 2110080 A1 CN 1089957 A ,B DE 69301022 D1 DE 69301022 T2 EP 0599671 A1 ES 2080598 T3 JP 2520863 B2 JP 6206952 A KR 133492 B1 MX 9307450 A1 US 5476904 A	03-06-1994 15-12-1995 09-06-1994 28-05-1994 27-07-1994 25-01-1996 05-09-1996 01-06-1994 01-02-1996 31-07-1996 26-07-1994 21-04-1998 31-08-1994 19-12-1995
US 4413092	A	01-11-1983	US 4192828 A US 4319002 A BE 874526 A1 CA 1134974 A1 CA 1134976 A2 DE 2907840 A1 ES 478194 A1 FR 2426062 A1 FR 2427358 A1 GB 2015007 A ,B GB 2090260 A ,B IT 1162506 B JP 54126255 A MX 151439 A NL 7901618 A BR 7901921 A US 4423188 A	11-03-1980 09-03-1982 28-08-1979 02-11-1982 02-11-1982 17-01-1980 01-12-1979 14-12-1979 28-12-1979 05-09-1979 07-07-1982 01-04-1987 01-10-1979 22-11-1984 30-08-1979 23-10-1979 27-12-1983